

PCT/FR03/03158

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

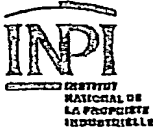
DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 9 5/ 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 16 NOV 2002 LIEU 0213910 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 06 NOV. 2002 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier (facultatif) BFF020374		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGumineuses			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ROQUETTE FRERES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		13 572 000 54	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	16 113 16 LESTREM	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES JULES DATE 07 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0213810 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	09 540 W / 210502
1 MANDATAIRE (<i>s'il y a lieu</i>)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Nom		<input type="checkbox"/> Oui	
Prénom		<input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Cabinet ou Société		Cabinet PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Adresse	Rue	84, rue d'Amsterdam	
	Code postal et ville	75 009 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (<i>facultatif</i>)		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat	
N° de télécopie (<i>facultatif</i>)		<input type="checkbox"/> ou établissement différé	
Adresse électronique (<i>facultatif</i>)		Paiement échelonné de la redevance (<i>en deux versements</i>)	
2 INVENTEUR(S)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui	
3 RAPPORT DE RECHERCHE		<input checked="" type="checkbox"/> Non	
Établissement immédiat ou établissement différé		Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>)	
Paiement échelonné de la redevance (<i>en deux versements</i>)		<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (<i>joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence</i>) : AG	
4 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		<input type="checkbox"/> Oui	
Uniquement pour les personnes physiques		<input type="checkbox"/> Non	
5 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		Uniquement pour les personnes physiques	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>)	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (<i>joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence</i>) : AG	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
6 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Didier BOULINGUIEZ (CPI-921035)		L. BOUCHET	

COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE
LEGUMINEUSES

La présente invention concerne de nouvelles
5 compositions adhésives aqueuses élaborées
essentiellement à partir d'amidons de légumineuses.

L'invention concerne plus particulièrement de
nouvelles compositions adhésives aqueuses à base
d'amidon de légumineuses conçues notamment pour la
10 fabrication de cartons ondulés.

Elle vise aussi un procédé de préparation de
carton ondulé faisant appel à de telles compositions
constituées essentiellement d'amidon de légumineuses, en
partie primaire et / ou secondaire.

15 Elle concerne encore le carton ondulé ainsi
obtenu.

Par « légumineuses » au sens de la présente
invention, on entend plus particulièrement la famille
des papilionacées, dont les représentants les plus
20 importants sont le haricot, le pois, la lentille, la
fève, la luzerne, le trèfle, le lupin.

Par « amidon de légumineuses » au sens de la
présente invention, on entend les amidons extraits de
légumineuses et, en particulier, de pois, présentant
25 notamment une richesse en amidon élevée, en particulier,
supérieure à 90% (sec/sec), parallèlement à une teneur
très faible, par exemple inférieure à 1% (sec/sec) en
matières colloïdales et en résidus fibreux.

De manière préférentielle, la richesse en amidon
30 est supérieure à 95%, de préférence encore, supérieure à
98% (sec/sec).

Parallèlement, la teneur en protéines est faible,
soit inférieure à 1%, de préférence, inférieure à 0,5%,
préférentiellement encore, comprise entre 0,1 et 0,35%
35 (sec/sec).

Par « compositions adhésives aqueuses » au sens de la présente invention, on entend toute composition adhésive aqueuse, destinée notamment à la confection de cartons ondulés, comportant une partie d'amidon solubilisé, dite support ou primaire, présentant des propriétés suspensives suffisantes, notamment vis-à-vis d'amidon granulaire, et une partie d'amidon non solubilisé et / ou seulement hydraté, soit se trouvant à l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, également appelée partie secondaire.

Par exemple, de telles compositions faisant appel, en partie secondaire, à un amidon à l'état de granules insolubles, sont le plus souvent élaborées selon les principes connus de l'homme de l'art sous le nom de « procédé Stein-Hall ».

En vertu des règles qui caractérisent ledit procédé, on met en présence au moins un amidon, de l'eau et un agent alcalin. On chauffe le tout, par exemple, modérément en cuve ouverte et à la vapeur vive ou, plus violemment au moyen d'un cuiseur continu, de façon à obtenir une solution colloïdale alcaline présentant notamment des caractéristiques rhéologiques et de capacité de maintien en suspension de particules insolubles et / ou seulement hydratées, adaptées.

Cette procédure constitue un mode de préparation de la partie dite « primaire » ou « support ».

Selon d'autres règles du procédé « Stein-Hall », on prépare, à la température d'alimentation de l'eau, une dispersion rassemblant au moins eau et amidon granulaire. Le plus souvent, on leur associe un dérivé du bore, couramment, le borax. Le lait obtenu constitue la partie « secondaire ».

On procède à un mélange soigneux des parties primaire et secondaire selon diverses modalités, par exemple, de procédures continues ou discontinues.

5 Selon une procédure voisine, il est possible d'ajouter successivement, à la partie primaire, eau et amidon granulaire et, le plus fréquemment, le borax.

Ce procédé « Stein-Hall » est le plus ancien. Encore très répandu, il permet la préparation de compositions aqueuses d'adhésifs dont l'extrait sec
10 final, paramètre essentiel, varie, dans la pratique courante, entre 20 et plus de 30%.

Un autre procédé, comportant une partie primaire avec amidon solubilisé, et une partie secondaire avec un amidon sous forme de granules insolubles, est connu sous
15 le nom de procédé « PRISTIM® » (brevet européen EP 0 229 741, au nom de la Demanderesse). Dans le cadre de ce procédé, la partie primaire, ou support, est préparée par augmentation sensible de la température et sans agent alcalin.

20 Selon un autre procédé encore, connu sous le nom de procédé « Minocar », la partie primaire est associée à une dispersion d'amidon partiellement gonflé (brevet européen EP 0 038 627).

Quelque soit le moyen choisi permettant d'accéder
25 à l'existence de parties primaire et secondaire, l'évolution technologique des matériels a conduit l'homme de l'art à s'orienter vers des compositions adhésives aqueuses à extraits secs élevés.

Une telle démarche offre l'intérêt de diminuer la
30 quantité d'eau à évaporer et de parvenir à un bilan calorique plus favorable.

Le procédé « Stein-Hall » a notamment été décliné de cette façon dans de nombreux brevets. On peut citer :

- Le brevet français FR 2,386,593 qui revendique des compositions adhésives présentant un extrait sec compris entre 10 et 40% en poids,

5 - Le brevet européen EP 0,376,301 qui revendique des compositions particulières dont les matières sèches peuvent aller jusque 60%,

10 - Le brevet US 4,787,937 qui revendique une composition adhésive où un amidon riche en amylose participe au support, et une fécule de manioc à la partie secondaire.

On constate que de nombreuses démarches basées sur l'augmentation de l'extrait sec de la composition adhésive, s'appuient sur l'utilisation majeure d'amidon de maïs, éventuellement d'amidon de blé.

15 Dans le cadre de ces différentes solutions, la richesse en amylose de l'amidon de la partie primaire peut être très variable soit, conventionnelle, avec 20 à 28% d'amylose, ou beaucoup plus élevée et pouvant atteindre 70% et plus.

20 Par contre, seuls les brevets européens EP 0 627 477 et EP 0 849 342 prévoient l'usage d'un amidon présentant une teneur en amylose élevée pour la partie secondaire.

25 Pour le premier, l'amidon, modifié, contient au moins 40%, de préférence, 50%, d'amylose. Dans le second, l'amidon contient plus de 60% d'amylose.

Une autre solution attrayante consiste à utiliser la fécule de pomme de terre dans la partie secondaire, qu'elle soit modifiée ou non.

30 Si de telles formulations présentent l'intérêt du « double kiss » (faculté de décollage / recollage), il est absolument impératif de prévoir, pour la partie primaire ou support, une matière amylacée autre que celles issues de fécule de pomme de terre.

En effet, la fécule de pomme de terre solubilisée ne possède pas, aux extraits secs considérés, qu'elle soit modifiée ou non, chimiquement ou physiquement, une capacité suffisante de maintien en suspension des
5 granules de matière amylacée de la partie secondaire, quelle qu'en soit la nature, notamment si celle-ci est, elle-même, de la fécule de pomme terre native.

Cet aspect a pour conséquence directe la nécessité, pour ces compositions, de la fourniture d'au
10 moins deux matières amylacées différentes ce qui, dans le cadre des installations actuelles de réception et de préparation, notamment continue, constitue un inconvénient important à leur utilisation.

Sur un autre plan, on constate que les
15 approvisionnements en fécule de pomme de terre deviennent difficiles, essentiellement, de par les coûts d'extraction ainsi que par la réglementation qui lui est appliquée.

Comparativement, parmi les diverses sources de
20 matières amylacées, celles constituées par les amidons de légumineuses, notamment de pois, peuvent être considérées comme facilement accessibles dans de bonnes conditions, en particulier économiques.

Le brevet US 4,942,191 s'intéressait déjà à la
25 participation de farines de pois dans la formulation de colles industrielles comportant des résines formolées, notamment destinées à la fabrication de matériaux contreplaqués.

Le brevet US 4,587,332 revendique essentiellement
30 un amidon de blé, dit « B », connu aussi de l'homme de l'art sous l'appellation d'« amidon second », de viscosité réduite, notamment obtenue par hydrolyse, mais décrit aussi un amidon de pois modifié, sujet aux mêmes contraintes de viscosité. L'amidon de pois préconisé

présente une certaine richesse en substances colloïdales et en protéines.

Sont ensuite revendiqués, dans ce brevet, la contribution de l'amidon de blé second (fraction B),
5 modifié, préféré ou de l'amidon de pois modifié dans la partie primaire d'une composition adhésive pour cartons ondulés, ainsi que les cartons ondulés obtenus.

Sur des bases relativement similaires, le brevet européen EP 0 627 478 envisage, dans sa description, la
10 participation, entre autres amidons, d'amidons de pois dans la partie primaire, ou support, mais seuls, sont considérés des amidons présentant une richesse en amylose très élevée, supérieure à 60%, de préférence, supérieure à 70%.

15 Dans un esprit voisin, le brevet européen EP 0 849 342 revendique l'intervention, cette fois dans la partie secondaire, d'un amidon dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, et de façon telle que la teneur en amylose, calculée par rapport à l'amidon
20 total, soit au moins de 15%. Il évoque aussi, dans un tel contexte, la source de tels amidons que peut constituer le pois.

Le brevet EP 0 627 477 revendique, lui, la participation, dans la partie secondaire, d'un amidon
25 dont la richesse en amylose reste élevée, soit supérieure à 40%, de préférence 50%, amidon pour lequel une modification chimique est obligatoirement requise, notamment par oxydation, hydrolyse, estérification ou autre pour autoriser un collage à vert ou « tack »
30 convenable, ainsi qu'une vitesse de machine susceptible d'être augmentée. Il y est notamment précisé, par la citation des enseignements du brevet US 3,532,648, qu'un apport, même partiel, dans la partie secondaire, d'un amidon, non transformé, dont la richesse en amylose est

supérieure à 35%, permet d'améliorer la résistance à l'eau mais est accompagné d'une réduction de la vitesse de la machine, incompatible avec les exigences actuelles.

5 Sur les différentes bases énoncées ci-dessus, on a pu constater que l'augmentation de la matière sèche constitue un moyen qui a montré ses limites lors des opérations d'assemblage sur des matériels modernes. Si ces limites, révélées, sont variables selon les matières
10 utilisées, elles n'en sont pas moins réelles, et constituent autant d'inconvénients, qu'il s'agisse de manifestations à la réalisation de la partie support, à la préparation de la composition adhésive dans son ensemble, de ses caractéristiques rhéologiques, de son
15 comportement sur machine, critère d'autant plus important que ladite machine est rapide, ou des performances qu'elle autorise.

Il faut en effet considérer que la qualité des collages est tributaire, à la fois, des vitesses des
20 machines, et des caractéristiques et propriétés de la composition adhésive.

Les critères relatifs à la viscosité ou à la rhéologie devenant sévères, les caractéristiques des compositions s'y rapportant doivent évoluer de façon
25 étroite pour une circulation satisfaisante de la composition adhésive, dans les différents éléments matériels, opérationnels ou de stockage.

En particulier, l'évolution des caractéristiques rhéologiques doit être suffisamment faible pour que la
30 composition adhésive conserve une viscosité convenable, nécessaire à son bon positionnement sur le sommet de la cannelure, ainsi qu'à un accrochage adéquat sur le papier, notamment par une pénétration adaptée.

Au-delà, pour l'homme de l'art, les nécessités de collage dit « à vert », ou « instantané », ou encore de « tack », sont particulièrement impérieuses du fait de l'augmentation des vitesses et de la réduction des temps de maintien de température et de pression.

L'homme de l'art est d'autant plus sensible à ces aspects qu'il souhaite aussi réduire les coûts énergétiques.

Ces considérations acquièrent un caractère plus aigu quand la fabrication concernée s'avère difficile. On peut en effet considérer, en toute généralité, que la fabrication de carton dit « simple face » (SF) ou « double face » (DF) ne recèle pas de difficulté majeure et, qu'en revanche, celle de cartons « double-double » (DD) ou « triple cannelure », de micro-cannelures et / ou de cartons lourds, comporte de nombreuses difficultés.

De cet examen, on peut conclure que l'homme de l'art ne dispose pas aujourd'hui de moyens conduisant à des compositions adhésives capables de satisfaire à toutes les exigences engendrées par les nécessités d'un bon fonctionnement sur les machines modernes d'assemblage, notamment de grande rapidité, qui soient à la fois :

- simples, en regard de l'importance accordée à la réduction du nombre des matières, voire l'unicité de la matière amylacée, notamment dans le cadre d'installations de préparation automatiques et / ou continues,

- peu onéreux ou, pour le moins, de coûts réduits, par comparaison à ceux inhérents, par exemple, à l'utilisation de la fécule de pomme de terre,

- libres en termes d'approvisionnement et de réglementation,

- performants, au constat des limites révélées par l'amidon de maïs, même riche en amylose, en particulier à l'élévation de matière sèche.

Au-delà, les fabricants de cartons ondulés sont
 5 confrontés, de manière courante, à des commandes relatives à des cartons ondulés présentant une résistance à l'eau. Ils disposent, pour ces cahiers de charges particuliers, de formules adaptées, comprenant des résines et des matières amylacées particulières,
 10 approvisionnées à cette seule fin, multipliant le nombre de produits amylacés.

Cet aspect revêt un caractère d'incohérence dans la mesure où l'approvisionnement multiple est à
 15 confronter à une production de cartons ondulés résistants à l'eau souvent mineure, en termes de quantités et de proportions, face aux productions traditionnelles largement majoritaires.

Un problème technique majeur et prioritaire vient
 s'y ajouter, consistant à intégrer les nécessités de
 20 salubrité et de santé publique à la performance globale des cartons résistants à l'eau. La problématique est aiguë par le fait que cette propriété est couramment garantie par l'usage de résines formolées. Elle est heureusement acquise grâce à des résines formolées
 25 présentant des quantités de formol libre de plus en plus faibles, permettant de limiter sensiblement les émanations.

On constate que, dans cette optique, les résines
 pauvres en formol libre sont relativement nombreuses sur
 30 le marché. Le choix peut être notamment guidé par la nature de la matière première, sans que l'on puisse espérer en gommer les inconvénients.

Si le soin permanent apporté a permis de réduire très sensiblement le niveau d'émanations, l'importance

et la gravité des atteintes à la santé sont telles que chacun souhaite leur disparition pure et simple.

De ce point de vue, et d'une manière assez générale, l'homme de l'art n'a pas encore appris à se
5 passer de ces résines dans la mesure où les solutions qui lui ont été proposées sont peu nombreuses.

Dans cet esprit de suppression, on retient les brevets européens EP 0 627 477, EP 0 627 478 et EP 0 849 342, déjà cités, qui proposent l'élaboration de
10 compositions adhésives ne comportant pas de dérivés formolés.

Mais, bien qu'ayant le mérite de propositions soucieuses de la santé des manipulateurs et des consommateurs, ils n'y parviennent qu'au prix
15 d'inconvénients majeurs :

- Celui du coût : en effet, le brevet européen EP 0 627 477 propose l'utilisation d'un amidon riche en amylose (teneur au moins égale à 40%), pour lequel la modification chimique, passage obligé, est onéreuse. Les
20 exemples considèrent en outre, essentiellement, un amidon de maïs dont la richesse en amylose est d'environ 50%, matière première renforçant le coût, ceci dans le cadre de l'amidon secondaire, fraction largement majoritaire de la totalité de l'amidon.

Les brevets EP 0 627 478 et EP 0 849 342, décrivent l'utilisation d'amidons dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, issus de plantes particulières renfermant un génotype favorable à la
25 production d'amylose. Ces plantes, maïs, pois, orge ou riz demandent une culture particulière, lourde, complexe et coûteuse.
30

- Celui de l'approvisionnement: les brevets européens concernés ne décrivent pas expressément l'unicité de la matière première. En effet, les

différentes revendications principales portent sur l'un ou l'autre des composants, de la partie primaire ou de la partie secondaire, participant à l'hétérogénéité des matières, ou l'encourageant.

5 - Celui des performances : le critère exposé pour conclure à la conformité de la composition adhésive vis-à-vis de la résistance à l'eau, est constitué par le test dit de « Pin Adhesion » humide, test ne correspondant pas forcément aux critères utilisés dans
10 d'autres régions du monde, notamment en Europe, où une norme européenne existe, est appliquée et exprimée sous la forme du test « FEFCO n°9 », ni à leur sévérité.

Au vu de ces aspects, la société demanderesse considère que les dits brevets ne sont l'expression que
15 de solutions partielles et imparfaites au problème posé.

De façon synthétique, on peut affirmer qu'il existe une première nécessité à mettre en place des compositions aqueuses adhésives qui puissent satisfaire
à toutes les exigences, présentées par les matériels
20 modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, qui soient simples de mise en œuvre, qui soient d'un coût raisonnable et, parallèlement, faciles d'accès en termes d'approvisionnement et de réglementation.

25 Il existe une seconde nécessité à élaborer des compositions adhésives susceptibles de développer des joints de colle résistants à l'eau qui fassent appel à la même matière première, avec l'espoir de l'unicité totale de l'approvisionnement et, parallèlement,
30 soucieuse de l'environnement et de la santé publique.

Or, il est du mérite de la Demanderesse d'avoir établi que de telles compositions, répondant à l'ensemble de ces contraintes, peuvent être élaborées à

partir d'amidons de légumineuses, notamment d'amidons de pois, au sens de la présente invention.

En d'autres termes, la présente invention concerne de nouvelles compositions aqueuses adhésives parfaitement adaptées aux machines prévoyant un développement rapide du collage.

Elle vise aussi l'amélioration des caractéristiques dites de collage à vert, de développement du collage sur les dites machines réputées rapides, de qualité de l'assemblage, notamment en termes de résistance du joint de collage, ainsi que d'autres liées, par exemple, au comportement du carton ondulé réalisé à la coupe en bout de machine d'assemblage, à la facilité de mise en forme, ou encore à la pérennité des collages et des formes.

Elle concerne encore des compositions adhésives particulières, aptes à la réalisation d'assemblages résistants à l'eau.

Plus précisément, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant à la première série de contraintes, relatives aux exigences des matériels modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, est caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon solubilisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon se trouvant à l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, dans laquelle l'un au moins desdits amidons est essentiellement constitué d'amidon de légumineuses tel que défini précédemment et dont la teneur en amylose est comprise entre 30 et 52%.

Cette teneur est notamment supérieure à 30,5%, de préférence supérieure à 31%, et notamment inférieure à

45%, de préférence inférieure à 40%. Elle est avantageusement comprise entre 31,5 et 39,5%.

De préférence, ladite composition comprend entre 10 et 40%, en poids, d'amidon de légumineuses, entre 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline, ces pourcentages étant exprimés par rapport à la totalité de ladite composition. Elle comprend en outre, avantageusement, entre 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon total, de borax ou de tout autre composé chimique porteur de bore.

Au-delà, une composition adhésive selon l'invention et répondant à un ensemble de contraintes, tant en termes d'exigences élevées liées aux matériels modernes qu'en termes de résistance à l'eau, est caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

Selon une autre variante, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant les critères de résistance à l'eau, mais aussi d'hygiène et de salubrité publique, est caractérisée en ce qu'elle est, de préférence, exempte de résine formolée ou même de résine synthétique, et comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.

Par « quantité efficace », on entend ici une quantité de résine ou d'agent chimique au moins égale à celle permettant à ladite composition adhésive de conférer au carton ondulé final de bonnes propriétés de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9.

Il est encore du mérite de la demanderesse de proposer un procédé de préparation de carton ondulé

adapté aux dites compositions, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes consistant à distribuer la composition adhésive selon l'invention sur les sommets des cannelures d'une bande de papier
5 préformée, à appliquer un papier ou carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus et à procéder à un séchage.

Il est ainsi aisé, par l'usage de compositions selon l'invention et par des moyens adaptés, de
10 confectionner des cartons ondulés satisfaisant aux exigences de la technique, y compris pour la préparation de cartons souvent définis et connus de l'homme de l'art sous les appellations de cartons « double face », « triple cannelure », ou de cartons dits lourds, soit de
15 grammage (masse au mètre carré) élevé, ou encore présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des micro-cannelures.

En d'autres termes, l'amidon de légumineuses, plus particulièrement de pois, au sens de l'invention, constitue, comme il est souhaité, un moyen simple,
20 notamment, de par l'unicité autorisée de la matière amylacée, peu onéreux, aisément approvisionné, exempt de réglementation sévère, performant, dès lors que, dans le cadre de formulations adaptées, ledit amidon de
25 légumineuses, et plus particulièrement, de pois représente une proportion significative de la matière amylacée présente dans la composition adhésive.

Il est aussi du mérite de la demanderesse d'avoir constaté que, de façon surprenante et inattendue, les
30 objectifs de résistance à l'eau des joints de colle liés à l'utilisation de résines pauvres en formol libre, ou à l'absence totale de résine formolée, et même, de toute résine de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, peuvent être atteints de façon satisfaisante par l'usage

de compositions adhésives conçues sur la base essentielle d'amidons de légumineuses, plus particulièrement, d'amidons de pois.

Plus particulièrement, selon qu'elles contiennent
5 une résine formolée ou non, un agent de résistance à l'eau non synthétique et non formolé judicieusement choisi, elles sont susceptibles de répondre aux exigences particulières de résistance et de ne pas nuire à l'environnement, ni desservir les conditions d'hygiène
10 et de salubrité.

Il a été en outre constaté que tous les amidons de légumineuses utilisables selon l'invention pouvaient convenir pour de telles formulations.

Plus spécifiquement, on a pu noter qu'un amidon de
15 pois, dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence inférieure à 45%, utilisé dans la partie primaire contribuait à améliorer sensiblement les propriétés rhéologiques de la composition adhésive.

De la même manière, l'usage d'un amidon de pois,
20 dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence, inférieure à 45%, dans la partie secondaire, en tout ou partie, permet d'améliorer sensiblement le « tack », le collage dit « à vert », la vitesse de développement du collage et la qualité dudit collage.

Il est ainsi constaté que le fait de prévoir un
25 amidon de légumineuses, plus particulièrement un amidon de pois, tant en partie primaire que secondaire de la composition adhésive selon l'invention, a pour effet d'agir de façon très positive sur l'ensemble des critères énoncés plus haut, soit d'améliorer l'ensemble
30 des paramètres de fonctionnement ainsi que toutes les caractéristiques utiles aux cartons ondulés.

La Demanderesse considère par ailleurs qu'il est tout à fait possible, à la plus grande satisfaction de

l'utilisateur, de se satisfaire, pour la préparation de compositions adhésives selon l'invention, de l'utilisation d'amidons de pois non modifiés, en particulier, chimiquement.

5 Il est toutefois bien clair que des amidons modifiés, éthérifiés ou estérifiés notamment, peuvent être utilisés, tout en sachant que leur emploi n'est pas forcément justifié. En effet, ces matières, qui sont normalement d'un coût plus élevé, peuvent trouver leur
10 justification, notamment au sein de la partie primaire, dans une amélioration supplémentaire des propriétés rhéologiques et dans la stabilité des colles mais un gain en termes de collage « à vert », de développement de ce collage, de qualité du collage fini et de sa
15 résistance, comparativement aux caractéristiques développées par des amidons non modifiés, n'est pas toujours constaté.

Il est aussi tout à fait possible d'utiliser des amidons de pois partiellement oxydés ou hydrolysés par
20 l'action d'au moins un acide ou d'une enzyme, en particulier pour l'élaboration de la partie primaire, de façon à en adapter la viscosité ou à en augmenter la concentration à la préparation.

Une autre solution avantageuse visant le même
25 objectif d'ajustement de la viscosité du primaire, ou d'augmentation de sa concentration à la préparation, et permettant par ailleurs de conserver la même matière pour les parties primaire et secondaire, consiste à préparer le support en utilisant un dispositif de
30 cuisson dit « à vapeur directe » pour la mise en solution de l'amidon de la partie primaire, notamment en continu.

De telles dispositions visant la réduction de la viscosité ont le mérite de permettre une augmentation de

la matière sèche qui, dans le cadre de la mise en place de l'amidon de pois, conduit à une capacité de développement du collage plus rapide, sans que cela nuise aux caractéristiques rhéologiques des compositions adhésives concernées.

D'autres opérations de modifications sont possibles, telles que physiques comme, par exemple, les opérations thermiques connues de l'homme de l'art sous le nom d' « Annealing ou de « Hot Moisture Treatment (HMT) », thermomécaniques comme la prégélatinisation sur tambours sécheurs ou l'extrusion.

Un certain nombre de matières polymères polyhydroxylées, présentant généralement de fortes viscosités, connues pour de tels usages comme les dérivés de la cellulose, des alcools de polyvinyle, des acétates de polyvinyle ou de la polyvinyl-pyrrolidone, peuvent constituer un apport complémentaire, notamment à la partie primaire.

Les différents aspects de la présente invention, relatifs à la formulation et à l'élaboration de compositions adhésives usuelles, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent, qui ne sont aucunement limitatifs.

Sur un autre plan, mais conséquemment aux constatations particulièrement encourageantes faites à partir de l'élaboration de telles compositions adhésives entièrement formulées avec différentes qualités d'amidons de pois, présentant des taux d'amylose variables, notamment compris entre 30 et 52%, les travaux menés ont trouvé, toujours dans le souci majeur de l'unicité de la matière première et de l'approvisionnement, une suite dans l'étude et la mise au point de formules spécifiquement destinées à la résistance à l'eau.

Plus précisément, il a été observé que tous les amidons de légumineuses, et notamment les amidons de pois, au sens de la présente invention, pouvaient convenir pour ce rôle, notamment ceux dont le taux
5 d'amylose est compris entre 30 et 52%, de préférence compris entre 30,5 et 45%, de préférence encore, entre 31 et 40%. Ce taux est avantageusement compris entre 31,5 et 39,5%.

La demanderesse en conclut que ces constatations
10 sont surprenantes et inattendues et s'opposent aux démarches poursuivies jusqu'à maintenant avec les amidons particulièrement riches en amylose, notamment les amidons de maïs riches en amylose, en particulier ceux dont la richesse est de l'ordre de 70%, voire
15 davantage.

Hors la teneur en amylose, la matière sèche globale de la composition adhésive est un paramètre majeur pour le niveau de performances en termes de résistance à l'eau.

20 On a constaté que cette notion est d'autant plus importante dans le cas d'une composition adhésive selon l'invention, élaborée à partir des amidons de légumineuses, notamment, de l'amidon de pois et que, plus particulièrement dans ce cas, elle conditionne
25 fortement le degré de résistance à l'eau.

Plus précisément, sans résine formolée, ni résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, sans l'intervention, non plus, de tout autre agent améliorant la résistance à l'eau, la demanderesse
30 considère que, pour satisfaire aux exigences en termes de résistance à l'eau, en particulier, européennes traduites par le test FEFCO n°9, il est nécessaire d'utiliser, dans le cas de l'élaboration à partir d'amidon de légumineuses, plus particulièrement,

d'amidon de pois, une composition adhésive dont la matière sèche soit supérieure à 26% environ, de préférence, d'au moins 28% environ.

Par contre, et en comparaison, il a été aussi constaté qu'il existait des moyens aisément accessibles, faciles à mettre en œuvre, pour passer outre ces recommandations, moyens qui consistent à utiliser, de façon complémentaire et en quantités faibles, au prix de modifications minimales des formules, des agents améliorant la résistance à l'eau. Ces agents sont choisis, en particulier, parmi des sels comme les sulfates, en particulier, de zinc, de cuivre ou d'alumine, le phosphate de diammonium ou encore un composé porteur de zirconium.

Le sulfate d'alumine, notamment, est un produit facilement disponible. Souvent préconisé dans les brevets, largement utilisé tant en papeterie qu'en cartonnerie, son intervention est le plus souvent justifiée par la nécessité de la présence d'ions Al^{+++} dans la partie humide de la machine à papier, pour des fonctions connues telles qu'une correction de pH permettant, notamment, l'arrêt d'une réaction enzymatique (brevet japonais JP 49.143) ou le gonflement de l'amidon (brevet US 3,487,033, par exemple), pour le contrôle d'une viscosité (brevet US 3,622,388, par exemple), quelquefois, pour une fonction très particulière comme, par exemple, une action de nettoyage (brevet US 4,018,959). Parallèlement, son utilisation n'a pourtant jamais été suggérée aux fins précises d'amélioration de la résistance à l'eau.

De façon plus précise encore, des ajouts en quantités tout à fait raisonnables de l'un de ces sels judicieusement choisis permettent d'accéder, pour de très bons effets de résistance à l'eau respectant la norme

européenne, à des compositions dont la matière sèche est seulement supérieure à 20% environ, de préférence, égale ou supérieure à 22%.

5 Selon une variante préférée de l'invention, l'agent améliorant la résistance à l'eau est le sulfate de zinc.

D'une autre façon encore, il reste possible d'utiliser, dans le cadre de la mise en place d'une composition adhésive selon l'invention, les résines couramment ajoutées pour l'obtention d'une résistance à l'eau convenable, telles que les résines formolées, comme les résines urée-formol, cétone-formol, résorcine-formol, phénol-formol, ou non formolées, présentant généralement une capacité de pontage et / ou un caractère hydrophobe intrinsèque.

15 Dans un tel contexte, on considère qu'il est possible de réduire sensiblement, et dans la plupart des cas, la quantité utile de ladite résine, quelle qu'en soit la nature et / ou de diminuer la matière sèche de la colle. On peut ainsi envisager, de façon raisonnable, des matières sèches d'environ 24%, de préférence supérieures à cette valeur, notamment égales ou supérieures à 26%.

25 Les différents aspects de la présente invention, relatifs aux moyens accessibles pour satisfaire aux exigences de résistance à l'eau, notamment européennes, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui ne sont aucunement limitatifs.

Exemple 1 :

30 On élabore une composition adhésive selon l'invention, de type « Stein-Hall », à partir d'un amidon de pois présentant une richesse en amidon supérieure à 95%, une teneur en protéines de 0,38% et en substances colloïdales inférieure à 1%.

La richesse en amylose dudit amidon est de 36,7%.

On conduit son élaboration de façon similaire à celle pratiquée couramment pour l'utilisation unique d'amidon de blé, en parties primaire et secondaire.

5 On aboutit aux formules comparatives dont les paramètres essentiels sont les suivants :

	Amidon de pois	Amidon de blé
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amidon	41 g	45 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,5g/10 ml	4,5g/10 ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	675 ml	675 ml
amidon	332,5 g	330 g
borax	4 g	4 g
agitation	10 minutes	10 minutes
<u>Caractéristiques</u>		
Viscosité Lory	25 secondes	26 secondes
Viscosité Brookfield	370 mPa.s	360 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	104 secondes	109 secondes
Indice de réfraction	4,2	4,3
Viscosité Lory :		
après 2 min.	27,5 secondes	30 secondes
après 5 min.	30,5 secondes	34,5 secondes
Après 10 min.	35 secondes	43 secondes

On procède à un collage de type « Double face » :

Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	53°C	53,5°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein		
temps ouvert O.T. 0	6,2 secondes	6,8 secondes
temps ouvert O.T. 5	4,4 secondes	4,2 secondes
« Pin Adhesion à sec » 6,5 s. de chauffe à 95°C	41,1 daN	41,1 daN

On constate ainsi que le comportement, tant
rhéologique qu'en termes de point de gélatinisation et
de qualité des collages produits, de compositions
5 adhésives obtenues à partir d'amidon de pois conformes à
l'invention, est très proche de celui présenté par des
compositions élaborées avec l'amidon de blé.

Les mises en œuvre sont en outre très voisines.

Exemple 2 :

10 On procède à une comparaison sur la base de
compositions traditionnelles de type « Stein-Hall ».

Plus précisément, une première composition
comprend un amidon de maïs dans sa partie primaire, et
une féculé de pomme de terre dans sa partie secondaire.

15 On établit, comparativement, une formule
permettant d'accéder à une composition ne contenant
qu'un seul et même amidon de pois, tant en partie
primaire que secondaire, en l'occurrence l'amidon de
pois décrit dans l'exemple 1.

20 Les compositions réalisées correspondent ainsi aux
mises en œuvre suivantes :

- Formule A : Amidon de maïs / Féculé de p. de terre,
- Formule B : Amidon de pois / Amidon de pois.

Matières : primaire secondaire	amidon de maïs fécule de pomme de terre	amidon de pois amidon de pois (invention)
<u>Partie primaire</u> : eau	116	132,4
amylacé	14	12,2
Chauffage	45°C	42°C
Soude (pure)	1,5	1,36
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>secondaire</u> : eau	177	191,4
température	25°C	25°C
Borax	2 x 0,4	1,2
amylacé	108	106
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>Total</u> : eau	296,6	328,6
<u>Total amylacé</u>	122	118,2
<u>Matière sèche globale</u>	29,25%	26,65%
<u>Viscosité Lory</u>	25 secondes	24 secondes
<u>température</u>	33°C	33°C

Les compositions, témoin à partir de la formule A d'une part, selon l'invention à partir de la formule B d'autre part, sont ensuite soumises à des essais comparatifs, à partir de différents papiers, dans le cadre de la fabrication de cartons dits « Double face » (DF) et « Double - double » (DD).

On constate qu'il est tout à fait possible de maintenir, avec les deux types de formulation A ou B, les mêmes caractéristiques relatives à la dépose de colle et à l'épaisseur du film.

Un examen attentif, mais simple, effectué au sortir de la machine, montre un collage de meilleure qualité à l'utilisation de la composition adhésive selon l'invention, comparativement à la formule témoin. Il y apparaît d'ailleurs, aussi, visiblement plus sec.

Le sentiment d'un meilleur collage est confirmé par un examen en pile, appréciation confortée par le fait que les cartons assemblés avec l'amidon de pois ne « fument » pas en pile, au contraire des cartons confectionnés avec fécule de pomme de terre.

Exemple 3 :

On procède à la préparation de compositions adhésives, obtenues avec amidon de pois, conformément à l'invention, ou amidon de blé, selon l'exemple 1.

On recherche une bonne résistance à l'eau en ajoutant, en fin de préparation, à l'une et à l'autre de ces compositions, 7% de résine LYSPAC 1070 L, calculés par rapport à la quantité d'amidon.

Après ajout de la résine, les caractéristiques des colles sont les suivantes :

Caractéristiques des colles	Amidon de pois (invention)	Amidon de blé
Viscosité Lory	22 secondes	18 secondes
Viscosité Brookfield	280 mPa.s	320 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	97 secondes	100 secondes
Indice de réfraction	7,2	7,3
Viscosité Lory :		
Après 2 min.	30,5 secondes	35 secondes
Après 5 min.	41 secondes	47 secondes
Après 10 min.	64 secondes	77,5 secondes
Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	56,5°C	57,25°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein OT = 0	170 mJ	145 mJ
Energie humide (Strohlein)	215 mJ	135 mJ
Test FEFCO n°9 - après 24 h	100%	60%
Test FEFCO n°9 - après 48 h	100%	40%

On observe que les caractéristiques de viscosité de la composition adhésive obtenue à partir de l'amidon de pois sont, en présence de résine, tout à fait intéressantes, notamment quand on les compare à des compositions couramment utilisées, ici, élaborées avec l'amidon de blé.

La stabilité de la viscosité des compositions adhésives selon l'invention, après ajout de la résine, est remarquable.

Les performances de ces compositions, tant en énergie humide (« Pin Adhesion » humide) que dans le cadre des contraintes européennes du test FEFCO n°9, sont assez exceptionnelles.

Exemple 4 :

On procède à la préparation de compositions correspondant aux formules A et B de l'exemple 2.

On ajoute en fin de préparation, respectivement :

Pour la formule A, 1,66%, comptés en sec, d'une résine cétone - formol, pauvre en formol libre, à 40% de matières sèches, par rapport à la colle totale,

Pour la formule B, 0,77%, comptés en sec, de la même résine, soit une réduction de dose de plus de 50%.

On procède à la réalisation de collages dans les mêmes conditions expérimentales que dans l'exemple 1 puis, sur les cartons obtenus, à des mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide, selon la norme TAPPI Standard T-821 om-87.

On constate que la formulation de type B, caractérisée par la présence du seul amidon de pois et par une quantité de résine très sensiblement réduite, permet un gain de 19% de la résistance selon le Pin Adhesion à l'état humide, gain exprimé comparativement à la formulation de type A, avec amidon de maïs et fécule de pomme de terre.

Exemple 5 :

On reprend, dans cet exemple, une démarche de comparaison entre l'amidon de blé et l'amidon de pois.

Une première phase consiste à tenter de vérifier et confirmer les tendances observées dans l'exemple 1.

Une seconde phase consiste à trouver une formulation qui permette d'atteindre la résistance à l'eau souhaitée et soit parallèlement exempte de toute résine formolée ou même de toute résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe.

On choisit pour tenter d'obtenir les meilleurs résultats, soit de satisfaire aux contraintes émises dans le cadre du test FEFCO n°9, d'ajouter du sulfate d'alumine en quantités suffisantes.

Comme on constate (tableau ci-après), il est alors préférable de modifier légèrement la formule.

- Amidon de blé présentant un taux d'amylose de 21% -
Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'Al	Formule avec sulfate d'Al, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de blé	43 g	43 g	49 g
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml	6g/10ml
chauffage	45°C	45°C	45°C
Agitation	10 minutes	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml	630 ml
Amidon de blé	377 g	377 g	371 g
borax	4 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	2 g
Caractéristiques			
Viscosité Lory	24 secondes	20 secondes	23 secondes
Viscosité Brookfield	470 mPa.s	500 mPa.s	490 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	116 secondes	116 secondes	87 secondes

Indice de réfraction	4,0	6,8	4,7
Viscosité Lory			
après 2 min.	29 secondes	29 secondes	25 secondes
Après 5 min.	34 secondes	44 secondes	27 secondes
Après 10 min.	40 secondes	84 secondes	31,5 secondes
Pt de gélatinisation (partie secondaire après assemblage)	52°C	55,5°C	52°C

On peut s'apercevoir que la démarche consistant simplement à procéder à l'ajout de sulfate d'alumine sans autre précaution n'est pas satisfaisante. Dans ce cas, l'évolution de la colle au stockage n'est pas acceptable, compte tenu de l'intensité du phénomène.

De même, on doit considérer que le point de gélatinisation n'est plus optimal.

Ces observations conduisent à un aménagement nécessaire de la formule.

Dans le cas présent, il est préconisé, pour un bon équilibre, de remplacer 3 parties de borax par 2 parties de sulfate d'alumine.

Performances de collage à l'état humide :

Collage à vert sur appareil Strohlein - 140°C OT = 0	520mJ	465 mJ	495mJ
Energie humide (Strohlein)			
Avec mûrissement 24 h	50 mJ	55mJ	75 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	60mJ	70 mJ	80 mJ
Test FEFCO n°9			
Avec mûrissement 24 h	0	0	0
Avec mûrissement 1 semaine	0	0	0

Bien que les collages réalisés soient satisfaisants, notamment en termes de collage « à vert », on ne peut pas, avec l'amidon de blé, espérer la

plus minime satisfaction en termes de résistance à l'eau, notamment selon le test FEFCO n°9.

- Amidon de pois présentant un taux d'amylose de 38,7% -

Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'alumine, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
Amidon de pois	39 g	43 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
Amidon de pois	381 g	377 g
borax	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g

5

Caractéristiques		
Viscosité Lory	22 secondes	22,5 secondes
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	530 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	102,5 secondes	92,5 secondes
Indice de réfraction	4,1	4,5
Evolution au repos (Lory)	25 secondes	24 secondes
Après 2 minutes	29 secondes	27,5 secondes
Après 5 minutes	32,5 secondes	31,5 secondes
Après 10 minutes	51°C	51,5°C
Point de gélatinisation (partie secondaire après assemblage)		

Les modifications nécessaires, opérées dans la formule contenant du sulfate d'alumine, sont tout à fait mineures, dès lors que l'on respecte ici une règle consistant à remplacer trois parties de borax par deux parties de sulfate d'alumine.

10

Ainsi, on atteint des caractéristiques relatives à l'évolution de la viscosité particulièrement satisfaisantes et adaptées en termes de fonctionnement de la machine et des circuits de circulation de colle.

Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	520 mJ	520 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	185 mJ	250 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	200mJ	220 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	60%	100%
Avec mûrissement 1 semaine	60%	100%

5

Parallèlement à un fonctionnement adapté de telles compositions permettent d'atteindre une résistance à l'eau certaine, insuffisante sans ajout de sulfate d'alumine, mais répondant totalement, avec ce sel d'usage courant, aux normes européennes en vigueur qui exigent une tenue au trempage de la totalité des éprouvettes, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter la moindre résine synthétique, en particulier formolée.

10

Exemple 6 :

15

Le principe de cet exemple consiste à appréhender l'importance du paramètre « matière sèche des colles » sur les performances que nous sommes susceptibles d'atteindre avec l'amidon de pois, en particulier, de résistance à l'eau.

20

Amidon de pois à 38,7% d'amylose :

	Formule « Amidon de pois » 28% MS		Formule « Amidon de pois » 22% MS	
	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine
<u>Partie primaire:</u> eau	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	33 g	41 g	40 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	5g/10ml	4,2g/10ml	5g/10ml
<u>agitation</u>	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> eau	630 ml	630 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	379 g	379 g	290 g	280 g
borax	4 g	1 g	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	sans	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.

On peut élaborer, de façon très satisfaisante, des compositions adhésives selon l'invention, à des extraits secs aussi différents que 22 et 28%.

Caractéristiques				
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.	21 sec.	24 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	550 mPa.s	360 mPa.s	520 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	90 sec.	80,5 sec.	92 sec.
Indice de réfraction	3,5	4,3	3,7	4,7
Viscosité Lory :				
Après 2 minutes	23 sec.	24,5 sec.	21 sec.	26 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	28 sec.	23,5 sec.	30 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	31,5 sec.	27,5 sec.	34 sec.
Pt de gélatinisation				
partie secondaire				
Avant assemblage	51°C	50°C	50°C	50°C
Après assemblage	52°C	51,5°C	51,5°C	52°C

Ces compositions adhésives selon l'invention présentent des caractéristiques satisfaisantes, tant en termes de rhéologie qu'en ce qui concerne l'indice de réfraction lu et les points de gélatinisation.

5

Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	525 mJ	530 mJ	430 mJ	430 MJ
Energie humide (Strohlein) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	230 mJ 240 mJ	225 mJ 225 mJ	140 mJ 145 mJ	170 mJ 190 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	100% 100%	100% 100%	0 40%	20% 80%
Test « Pin Adhesion » à sec	32 daN	40 daN	40 daN	45 daN

La différence entre les résultats obtenus, en termes de résistance à l'eau, à 22% et à 28% de matières sèches, est tout à fait significative.

10 Ces essais montrent qu'il est nécessaire de respecter une matière sèche minimale pour prétendre à des résultats de résistance à l'eau respectant la norme européenne qui exige la tenue de toutes les éprouvettes pendant au moins 24 heures.

15 Exemple 7 :

Différents sels sont ici utilisés comme agents d'amélioration de la résistance à l'eau, en lieu et place du sulfate d'alumine précédemment considéré.

20 Les essais ont été réalisés sur des compositions adhésives élaborées à partir d'amidon de pois, se

présentant à 22% de matières sèches soit, délibérément, dans des conditions réputées difficiles.

	Sans agent améliorant	Sulfate d'alumine	Sulfate de zinc	Phosphate de diammonium
<u>partie primaire</u> eau	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	40 g	50 g	49 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,2g/10ml	5g/10ml	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>partie secondaire</u> eau	720 ml	720 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	290 g	280 g	281 g	280 g
borax	4 g	1 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	-	2 g	-	-
Sulfate de zinc	-	-	2 g	-
Phosphate de diammonium	-	-	-	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Caractéristiques</u>				
Viscosité Lory	21 sec.	24 sec.	22sec.	21 sec.
Viscosité Brookfield	360mPa.s	520mPa.s	530mPa.s	480 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	80,5 sec.	92 sec.	94,5sec.	82,5 sec.
Indice de réfraction	3,7	4,7	4,4	4,7
Viscosité Lory				
Après 2 minutes	21 sec.	26 sec.	27 sec.	23,5 sec.
Après 5 minutes	23,5 sec.	30 sec.	31 sec.	26,5 sec.
Après 10 minutes	27,5 sec.	34 sec.	38,5sec.	37 sec.
Pt de gélatinisation (partie secondaire)				
Avant assemblage	50°C	50°C	51,5°C	52,5°C
Après assemblage	51,5°C	52°C	52°C	54°C

5 Les sulfates d'alumine et de zinc ont le meilleur comportement en termes de développement de viscosité et de l'évolution de celle-ci dans le temps.

Collage à vert appareil Strohlein Temps ouvert OT = 0	430 mJ	430 mJ	440 mJ	395 mJ
Energie humide (Strohlein)				
Avec mûrissement 24 h	140 mJ	170 mJ	180 mJ	160 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	145 mJ	190 mJ	190 mJ	170 mJ
Test FEFCO n°9				
Avec mûrissement 24 h	-	20%	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	40%	80%	100%	60%
Test « Pin Adhesion » à sec	40 daN	45,1 daN	46,7 daN	47,65 daN

Les tests sur Strohlein, qu'ils soient de collage « à vert » ou relatifs à l'énergie humide et surtout, les résultats obtenus au test FEFCO n°9, établissent une même hiérarchie favorable au sulfate de zinc, particulièrement bénéfique à la résistance à l'eau.

Elle l'est, en effet, davantage que le sulfate d'alumine dans la mesure où ce sel de zinc permet de répondre à l'exigence de la norme européenne, dès l'instant où la composition adhésive présente une matière sèche d'au moins 22%.

Cette matière sèche est à peine plus élevée que celle d'une formulation traditionnelle, plus ou moins polyvalente, hors résistance à l'eau.

On vérifie aussi, à partir des résultats enregistrés avec le phosphate de diammonium, qu'il n'y a pas corrélation entre les mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide et le test FEFCO n°9.

Exemple 8 :

Le principe de cet exemple consiste en des essais établissant, de façon comparative, les performances

présentées en termes de résistance à l'eau et jugées selon la norme européenne FEFCO n°9, par :

5 - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de pois (38,7% d'amylose) conforme à l'invention en primaire et en secondaire, à 28%MS et,

10 - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de maïs contenant 70% d'amylose en support, et amidon de maïs en secondaire, conformément au brevet EP 0 627 478, à 28%MS, aucune d'elles ne contenant, comme décrit dans ledit brevet, un quelconque agent autre, susceptible de conférer, ou de renforcer la résistance à l'eau.

	Amidon de pois / amidon de pois	Amidon de maïs à 70% d'amylose / Amidon de maïs
<u>Partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amylacé	33 g	70 g
chauffage	45°C	55°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	8,5g/20ml
agitation	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
amylacé	379 g	350 g
borax	4 g	3,5 g
agitation	10 min.	10 min.

15 Les deux formulations sont élaborées de façon bien différentes, notamment en ce qui concerne l'importance de l'amidon primaire, la nécessité de chauffe et la quantité d'agent alcalin.

Caractéristiques		
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	1180 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	114 sec.
Indice de réfraction	3,5	6,3
Viscosité Lory		
Après 2 minutes	23 sec.	28,5 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	33,5 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	40,5 sec.
Pt de gélatinisation		
partie secondaire		
avant assemblage	51°C	
après assemblage	52°C	53°C

La différence notée entre les indices de réfraction est à attribuer essentiellement aux parts d'amidon primaire envisagées.

5 Outre le fait que la formule à base d'amidon de pois selon l'invention ne comporte qu'une seule matière première amylacée, à la différence de la formule faisant apparaître une qualité riche en amylose, spécifique et coûteuse, on note que la viscosité Brookfield élevée, 10 obtenue avec l'utilisation d'amidon riche en amylose dans le primaire, pour une même viscosité Lory, par écoulement, traduit l'observation d'une colle notoirement plus courte et plus flasque, éventuellement susceptible de réduire la vitesse, et pour laquelle les 15 réglages de machine sont certainement à modifier.

Parallèlement, l'évolution de la viscosité dans le temps, plus rapide dans ce cas, est néfaste.

Collage à vert- appareil Strohlein 140°C - OT = 0	525 mJ	535 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	230 mJ	235 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	240 mJ	240 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	100%	100%

Si les valeurs de collage à vert, favorables à la vitesse, ou d'énergie nécessaire à la séparation à l'état humide sont voisines, les résultats obtenus par le test FEFCO n°9, sont sensiblement différents et significativement à l'avantage de la formule « amidon de pois / amidon de pois » conforme à l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition adhésive caractérisée en ce qu'elle
5 comprend une dispersion aqueuse présentant une partie
primaire, constituée essentiellement d'un amidon
gélatinisé, et une partie secondaire, comportant
essentiellement un amidon non gélatinisé et / ou un
..... amidon gonflé, dans laquelle l'un au moins desdits
10 amidons est essentiellement constitué d'amidon de
légumineuses dont la teneur en amylose est comprise
entre 30 et 52%.

2. Composition adhésive selon la revendication 1,
caractérisée en ce que la teneur en amylose de l'amidon
15 de légumineuses est comprise entre 30,5 et 45%, de
préférence supérieure à 31% et inférieure à 40%,
notamment comprise entre 31,5 et 39,5% (sec/sec).

3. Composition adhésive selon la revendication 1 ou
2, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 10 et 40%,
20 en poids, d'amidon de légumineuses, par rapport à la
totalité de ladite composition.

4. Composition adhésive selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle
comprend 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline,
25 par rapport à la totalité de ladite composition.

5. Composition adhésive selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle
contient 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon
total, de borax ou de tout autre composé chimique
30 porteur de bore.

6. Composition adhésive selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle
présente une matière sèche supérieure à 26% environ, de
préférence égale ou supérieure à 28%.

7. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.

8. Composition adhésive selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 20% environ, de préférence égale ou supérieure à 22%.

9. Composition adhésive selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 24% environ, de préférence égale ou supérieure à 26%.

10. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

11. Procédé de préparation de carton ondulé, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes suivantes:

- application sur les sommets des cannelures d'une bande de papier préformée, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
- application d'un papier ou d'un carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus de la composition adhésive,
- séchage.

12. Carton ondulé comprenant une composition adhésive selon les revendications 1 à 10.

13. Carton ondulé selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il présente une résistance à l'eau selon les critères définis par le test FEFCO n°9.

14. Carton ondulé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe constitué par les cartons dits « simple face », « double face », « triple cannelure », les cartons dits lourds, 5 les cartons présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des micro-cannelures.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		DBO/SLa - D.0213910
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 13910
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGUMINEUSES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ROQUETTE FRERES		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		GOMBERT
Prénoms		Hervé
Adresse	Rue	476, Rue Froide
	Code postal et ville	16 12 12 13 12 HINGES
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		LADRET (née SZADDECZKI)
Prénoms		Marika
Adresse	Rue	2, Rue de la Chapelle
	Code postal et ville	15 19 18 14 10 LOMPRET
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		CORRIETTE
Prénoms		Pascal
Adresse	Rue	33, Rue Bournoville
	Code postal et ville	15 19 16 16 10 MERVILLE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris, le 15 avril 2003		
Didier BOULINGUIEZ (CPI - 921035)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'information, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 e W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		DBO/SLa - D.0213910
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 13910
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGUMINEUSES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ROQUETTE FRERES		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		HOUZE
Prénoms		Régis
Adresse	Rue	3, Chemin Madame
	Code postal et ville	15 19 15 11 TOURMIGNIES
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		BOUXIN
Prénoms		Christian
Adresse	Rue	98, Rue de l'arbre de Paradis
	Code postal et ville	15 19 12 14 MARQUILLIES
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris, le 15 avril 2003		
Didier BOULINGUIEZ (CPI - 921035)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application

FR0303158



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.